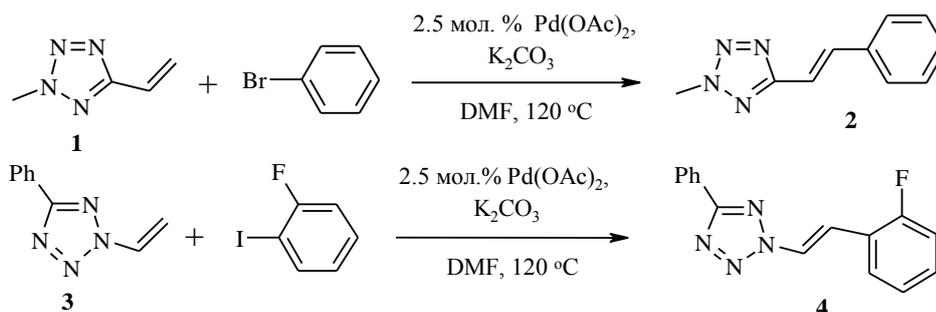


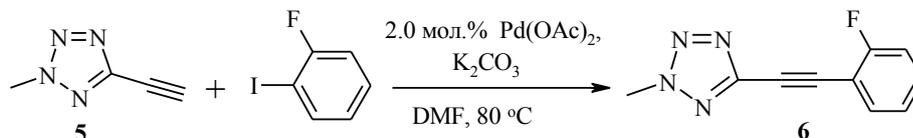
**ПЕРВЫЕ ПРИМЕРЫ МЕТАЛЛ-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ
КРОСС-СОЧЕТАНИЙ ВИНИЛ- И ЭТИНИЛТЕТРАЗОЛОВ
С АРИЛГАЛОГЕНИДАМИ**

Ключевые слова: винилтетразолы, этинилтетразолы, реакция Хэка, реакция Соногашира.

К настоящему времени описаны отдельные химические превращения C,N-винилтетразолов и этинилтетразолов, протекающие преимущественно с раскрытием связей CH₂=CH и CH≡C [1, 2]. Нами впервые проведено палладий-катализируемое арирование 5-винил-2-метил- **1** и 2-винил-5-фенилтетразолов **3** по Хэку [3], приводящее к синтезу (*E*)-стирилтетразолов **2**, **4**.



Кросс-сочетанием по Соногашира [3] 2-метил-5-этинилтетразола **5** и 2-иод-1-фторбензола получен 2-метил-5-((2-фторфенил)этинил)тетразол **6**.



Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на приборе Bruker DPX-300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl₃; химические сдвиги измерены относительно сигналов растворителя (¹H: δ = 7.26, ¹³C: δ = 77.16 м. д.). Масс-спектры получены на жидкостном хромато-масс-спектрометре Waters LCT Premier (ESI, TOF).

Тетразолы **1**, **3**, **5** получали согласно методикам [1, 2, 4].

Синтез соединений 2, 4 (общая методика). К раствору 2.72 ммоль тетразола **1** или **3** в 4 мл ДМФА добавляют 5.44 ммоль K₂CO₃, 0.0092 ммоль Pd(OAc)₂ и 4.08 ммоль соответствующего ArHal. Реакционную смесь перемешивают при 120 °С, выливают в 25 мл воды, экстрагируют этилацетатом (2 × 10 мл), объединённый экстракт сушат безводным Na₂SO₄. Растворитель упаривают. Продукт реакции выделяют методом колоночной хроматографии на SiO₂.

(E)-2-Метил-5-стирилтетразол (2). Выход 80%. Т. пл. 87–88 °С. *R_f* 0.40 (гексан–этилацетат, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.35 (3H, с, CH₃); 7.14, 7.73 (1H, два д, *J* = 16.7, CH=CH); 7.38 (3H, м, C₆H₅); 7.56 (2H, д, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 39.45 (CH₃); 113.51 (CH=CH–C₆H₅); 127.23, 128.93, 129.12; 135.80 (CH=C₆H₅); 136.40 (C₆H₅); 164.48 (CN₄). Масс-спектр, *m/z*: 187 [M + H]⁺. Найдено, %: С 64.45; Н 5.30; N 30.25. C₁₀H₁₀N₄. Вычислено, %: С 64.50; Н 5.41; N 30.09.

(E)-5-Фенил-2-(2-фторстирил)тетразол (4). Выход 60%. Т. пл. 139–140 °С. *R_f* 0.30 (гексан–этилацетат, 9:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 7.17 (2H, м, Ar); 7.33 (1H, м, Ar); 7.50 (4H, м, Ar); 7.72, 8.14 (1H, два д, *J* = 14.0, CH=CH); 8.21 (2H, д, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 116.23, 116.52; 118.46 (CH=CH–C₆H₅); 121.20, 124.75, 124.93, 127.00, 127.22, 129.08, 129.40, 130.72; 130.80 (CH=C₆H₅); 159.34, 162.68; 164.98 (CN₄). Масс-спектр, *m/z*: 287 [M + H]⁺. Найдено, %: С 67.60; Н 4.10; N 21.00. C₁₅H₁₁FN₄. Вычислено, %: С 67.66; Н 4.16; N 21.04.

2-Метил-5-((2-фторфенил)этинил)тетразол (6). К раствору 2.50 ммоль тетразола в 4 мл ДМФА добавляют 5.00 ммоль K₂CO₃, 0.008 ммоль Pd(OAc)₂ и 3.00 ммоль ArHal. Реакционную смесь перемешивают при 80 °С, далее действуют согласно методике по синтезу тетразолов **2**, **4**. Выход 84%. Т. пл. 110–111 °С. *R_f* 0.25 (гексан–дихлорметан, 7:3). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 4.38 (3H, с, CH₃); 7.20 (2H, м, Ar); 7.39 (1H, с, Ar); 7.58 (1H, с, Ar). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 39.93 (CH₃); 81.84 (C≡C–Ar); 87.02 (C≡C–Ar); 109.00, 116.6, 125.69, 133.38; 151.03 (CN₄); 161.22, 166.23 (Ar). Масс-спектр, *m/z*: 203 [M + H]⁺. Найдено, %: С 59.70; Н 3.30; N 27.60. C₁₀H₇FN₄. Вычислено, %: С 59.40; Н 3.49; N 27.71.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект 08-03-00247).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. Н. Кижняев, Л. И. Верещагин, *Успехи химии*, **72**, 159 (2003).
2. С. Р. Бузилова, В. М. Шульгина, Г. А. Гареев, Л. И. Верещагин, *ХГС*, 842, 1980. [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 658 (1980)].
3. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* / Ei-ichi Negishi (Ed.), John Wiley & Sons, New York, Inc. 2002, 3279 p.
4. Ю. Р. Павлюкова, Р. Е. Трифонов, Е. В. Югай, П. А. Алешунин, И. В. Целинский, В. А. Островский, *ЖОрХ*, **44**, 1732 (2008).

П. А. Алешунин,* К. А. Есиков, В. А. Островский

*Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический университет),
Санкт-Петербург 190013, Россия
e-mail: apa-ti@mail.ru*

Поступило 04.10.2010

ХГС. – 2010. – № 11. – С. 1733